

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 septembre 2018 (27.09.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/172677 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 303/02 (2006.01) C07C 309/15 (2006.01)

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050653

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international :
19 mars 2018 (19.03.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1752289 20 mars 2017 (20.03.2017) FR

(71) Déposant : S.P.C.M. SA [FR/FR] ; ZAC de Milieux, 42160
Andrezieux Boutheon (FR).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(72) Inventeurs : FAVERO, Cédric ; ZAC de Milieux, 42160
Andrezieux Boutheon (FR). KIEFFER, Johann ; ZAC de
Milieux, 42160 Andrezieux Boutheon (FR).

(74) Mandataire : DENJEAN, Eric et al. ; Cabinet Laurent
& Charra, "Le Contemporain", 50 Chemin de la Bruyère,
69574 Dardilly (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) Title: NEW METHOD FOR PRODUCING 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE SULPHONIC ACID

(54) Titre : NOUVEAU PROCÉDE D'OBTENTION DE L'ACIDE 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE SULFONIQUE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing 2-acrylamido-2-methylpropane sulphononic acid comprising at least the following successive steps: 1) mixing acrylonitrile with at least one SO₃ delivery compound at a temperature of between -80 and 30°C, 2) bringing into contact and mixing isobutylene and the sulphonating mixture with an SO₃:isobutylene molar ratio of between 0.2:1 and 2:1 and an acrylonitrile:isobutylene molar ratio of between 3:1 and 60:1, at a temperature of between -40 and 100°C, 3) solid/liquid separation of the reaction mixture and isolation of solid particles in the form of a composition 1.15 4) mixing composition 1 at the end of step 3) with an aqueous solution A at a temperature of between -20 and 70°C in order to produce a suspension 1 of 2-acrylamido-2-methylpropane sulphononic acid crystals, 5) solid/liquid separation of the suspension 1 and isolation of the crystals in the form of a composition 2.20.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique comprenant au moins les étapes successives suivantes : 1) mélange d'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO₃ à une température comprise entre -80 et 30°C, 2) mise en contact et mélange d'isobutylène et du mélange sulfonant avec un ratio molaire SO₃:isobutylène compris entre 0,2:1 et 2:1 et un ratio molaire acrylonitrile:isobutylène compris entre 3:1 et 60:1, à une température comprise entre -40 et 100°C, 3) séparation solide/liquide du mélange réactionnel et isolement des particules solides sous la forme d'une composition 1,15 4) mélange de la composition 1 à l'issue de l'étape 3) avec une solution aqueuse A à une température comprise entre -20 et 70°C afin d'obtenir une suspension 1 de cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, 5) séparation solide/liquide de la suspension 1 et isolement des cristaux sous la forme d'une composition 2.20

WO 2018/172677 A1

NOUVEAU PROCEDE D'OBTENTION DE L'ACIDE 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE SULFONIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

5

Le domaine de l'invention concerne un nouveau procédé d'obtention de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique. Plus précisément la présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique consistant à faire réagir entre eux l'acrylonitrile, l'acide sulfurique fumant et l'isobutylène.

10

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

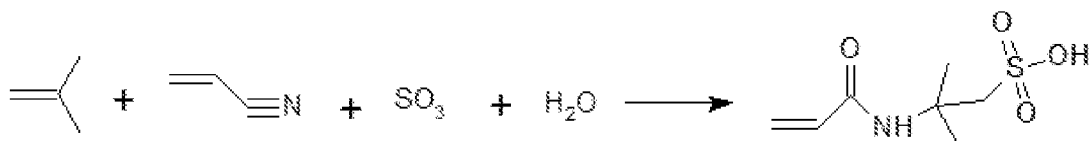
15

L'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est largement utilisé comme additif dans les fibres acryliques, ou encore comme matière première pour obtenir des polymères utilisés en tant que dispersant, hydrogel ou épaississant dans divers secteurs comme l'industrie pétrolière, la construction, le traitement des eaux (dessalement de l'eau de mer, industrie minérale, etc...) ou la cosmétique.

20

La réaction mise en œuvre dans le procédé de préparation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique répond au schéma réactionnel ci-dessous, dans lequel l'acrylonitrile est présent en excès de manière à être à la fois le solvant de la réaction et un réactif. L'acrylonitrile est mis en contact avec de l'acide sulfurique fumant (oléum) et de l'isobutylène.

25



30

L'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique n'est pas soluble dans le solvant acrylonitrile, en conséquence, le produit de réaction est sous une forme de suspension de cristaux dans le solvant de réaction. En revanche, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est soluble dans l'eau.

35

A titre d'exemples, les documents US 6,448,347 et CN 102351744 décrivent un procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique selon un mode continu.

L'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est par la suite séparé de l'acrylonitrile, généralement par filtration et peut être purifié ultérieurement par plusieurs méthodes connues. En effet, une purification est nécessaire car un faible taux d'impuretés présent dans l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique affecte fortement sa polymérisation, et plus particulièrement le poids moléculaire et le taux d'insolubles dans l'eau des polymères et copolymères en résultant.

Ainsi, dans le document WO 2009/072480 qui porte sur un procédé de fabrication d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (ATBS) il est expliqué que les impuretés de type acide 2-méthyl-2-propényl-1-sulfonique (IBSA) et acide 2-méthylidène-1,3-propylènedisulfonique (IBDSA) affectent fortement la polymérisation au-delà d'une certaine concentration.

Le document US 4,337,215 décrit une méthode de purification de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique par recristallisation dans de l'acide acétique, par dissolution à chaud et cristallisation par rampe de refroidissement. Malgré la bonne pureté de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique obtenu, le procédé dont le rendement est limité, fait intervenir de multiples étapes de dissolution/refroidissement et requiert un traitement de l'acide acétique usagé pour le régénérer par distillation avant réutilisation ultérieure dans un nouveau batch de recristallisation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

Le séchage de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est nécessaire afin de diminuer la quantité d'acrylonitrile et d'acrylamide restant présent dans le cristal. Ces 2 composés ont une classification comme cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR), il est donc nécessaire de procéder à une filtration efficace pour essorer au mieux l'acrylonitrile, et ensuite de sécher afin d'obtenir des teneurs en acrylonitrile et acrylamide qui soient faibles.

Le document CN 103664709 décrit un procédé de préparation d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique permettant de s'affranchir de cette étape de séchage longue et coûteuse. L'étape de séchage est substituée par une étape de lavage à l'acide acétique glacial dans lequel l'ATBS n'est pas soluble. Bien que ce procédé permette de raccourcir la durée de la synthèse d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, la consommation de solvant et l'énergie thermique nécessaire à la purification par recristallisation sont encore importants.

Comme il est décrit dans l'article intitulé « On the Ritter synthesis of N-tert-butylacrylamide, reaction between tert-butylalcohol and acrylonitrile in non-aqueous system » publié dans « Iranian J. of Polymer Science and Technology Vol 4 No 1, 1995 », auteur Demetra Dragan, le rendement en acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique est lié au ratio de SO₃ libre dans le milieu de synthèse. Sans être lié à une quelconque théorie, plus le milieu est sulfonant, plus la réaction est sélective envers l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique au détriment du N-tert-butylacrylamide.

Il existe de nombreuses méthodes permettant d'obtenir l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique. Toutefois, il semble accepté qu'il est important de pouvoir améliorer le procédé d'obtention en réduisant la quantité de solvant utilisé et en supprimant l'étape de séchage, ou en diminuant la quantité d'énergie thermique utilisée, tout en gardant une bonne qualité d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique au regard de son taux d'impuretés, de ses capacités à polymériser sous forme de polymères de haut poids moléculaires ou encore au taux de composés cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction

PRESENTATION DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- 1) mélange d'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO₃ à une température comprise entre -80 et 30°C pendant au moins 1 seconde afin d'obtenir un mélange sulfonant,
- 2) mise en contact et mélange d'isobutylène et du mélange sulfonant avec un ratio molaire SO₃:isobutylène compris entre 0,2:1 et 2:1 et un ratio molaire acrylonitrile:isobutylène compris entre 3:1 et 60:1, à une température comprise entre -40 et 100°C pendant un temps compris entre 10 secondes et 300 minutes afin d'obtenir un mélange réactionnel,
- 3) séparation solide/liquide du mélange réactionnel et isolement des particules solides contenues dans le mélange réactionnel sous la forme d'une composition 1 dans laquelle les particules solides représentent de 50 à 99% en poids de la composition 1,
- 4) mélange de la composition 1 avec une solution aqueuse A pendant au moins 10 minutes à une température comprise entre -20 et 70°C afin d'obtenir une suspension 1 de cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique,
- 5) séparation solide/liquide de la suspension 1 et isolement des cristaux sous la forme d'une composition 2 dans laquelle les cristaux représentent entre 40 et 99 % en poids de la composition 2.

Par « étapes successives », on désigne des étapes qui se suivent chronologiquement. En d'autres termes, des étapes successives sont réalisées dans l'ordre indiqué et ne peuvent pas être interverties. En revanche, une ou plusieurs étapes intermédiaires peuvent, éventuellement, être intercalées entre deux étapes successives.

5

Dans la description de l'invention, les plages de valeurs incluent les bornes. Par exemple, la plage de valeurs « entre -40°C et 80°C » inclut les valeurs -40°C et 80°C. D'autre part, la description divulgue toutes les combinaisons possibles entre les bornes des différentes plages de valeurs. Par exemple, la divulgation des plages -80 à 30°C, avantageusement -40 à 10°C inclut notamment les plages -80°C à 10°C, 10°C à 30°C, -80°C à -40°C ou -40°C à 30°C.

10

Etape 1

Le composé apporteur de SO₃ est généralement de l'acide sulfurique fumant, utilisé à une concentration comprise entre 100% et 113,5%. A titre d'exemple, l'acide sulfurique fumant à 113,5% comprend 60% en poids de SO₃.

15

Selon un autre mode de réalisation, le composé apporteur de SO₃ et de l'eau peuvent également être ajoutés séparément. Les formes alpha, beta ou gamma du SO₃ peuvent être utilisées indifféremment dans la présente invention. L'eau peut également provenir d'acide sulfurique ayant une concentration inférieure à 100% en H₂SO₄.

20

Dans un autre mode de réalisation particulier, le SO₃ peut être mélangé avec de l'acide sulfurique.

25

Dans le cadre de la présente invention, l'acrylonitrile peut être utilisé sous sa forme anhydre ou sous forme de solution aqueuse contribuant ainsi à la balance en eau de cette étape.

30

Dans le cas où l'acrylonitrile est utilisé sous forme aqueuse la réaction entre l'eau contenue dans l'acrylonitrile et le composé de SO₃ produit un acide sulfurique ayant une concentration équivalente de 96 à 103%.

$$\%H_2SO_4 \text{ effectif} = \frac{m_{SO_3} * \%H_2SO_{4_{SO_3}} + m_{oleum} * \%H_2SO_{4_{oleum}} + m_{H_2SO_4} * \%H_2SO_4}{\frac{m_{ACN} * \%MC}{100} + m_{SO_3} + m_{oleum} + m_{H_2SO_4} + \sum_i \frac{m_i^{solvant i} * \%MC_i}{100}}$$

% H₂SO₄ effectif : représente le taux d'acide sulfurique résultant du mélange entre l'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO₃

m_{oleum} : masse d'oléum

%H₂SO₄_{oleum} : concentration de l'oléum, exprimé en %H₂SO₄.

5 m_{SO₃} : masse SO₃

%H₂SO₄_{SO₃} : concentration du SO₃, exprimée en %H₂SO₄.

m_{H₂SO₄} : masse d'acide sulfurique

%H₂SO₄ : concentration de l'acide sulfurique, exprimé en %H₂SO₄

m_{ACN} : masse d'acrylonitrile

10 %MC : pourcentage d'eau en poids contenu dans l'acrylonitrile

m_i^{solvant i} = masse du solvant i

%MC_i = pourcentage d'eau en poids contenu dans le solvant i

15 Usuellement, la concentration de l'oléum n'est pas exprimée en %H₂SO₄ mais en pourcentage de SO₃ libre. Auquel cas, la formule ci-dessous s'applique pour convertir en poids du pourcentage de SO₃ en pourcentage d'H₂SO₄.

$$\%H_2SO_4 = 100 + \frac{(\%SO_3) * M_{H_2O}}{M_{SO_3}}$$

%H₂SO₄ : concentration de l'acide sulfurique, exprimé en %H₂SO₄

20 M_{H₂O} : masse molaire de l'eau

M_{SO₃} : masse molaire du SO₃

%SO₃ : pourcentage poids du SO₃ libre dans l'oléum.

25 Dans le cas particulier où le SO₃ est utilisé sous forme gazeuse (pur ou dilué dans un gaz vecteur), le %SO₃ est de 100% donc le %H₂SO₄ correspondant est de 122,5%.

Dans un mode de réalisation particulier, l'étape 1) comprend le mélange d'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO₃ dans un solvant 1.

30 De manière non limitative, le solvant 1 est choisi parmi l'anhydride acétique, les acides carboxyliques tel que l'acide acétique, les nitriles, les alcools, les amines, les alcanes, les amides, les éthers, les aromatiques, les acides alkylsulfoniques et la phase liquide résultant de la séparation liquide/solide de l'étape 3). D'une manière préférée l'étape 1) contient en tant que solvant 1 uniquement de l'acrylonitrile.

Pendant cette étape, la température de mélange est comprise entre -80 et 30°C, de préférence comprise entre -80 et 20°C, préférentiellement comprise entre -40 et 10°C.

Le temps de mélange est avantageusement compris entre 1 seconde et 600 minutes, 5 préférentiellement entre 5 secondes et 120 minutes.

Le mélange des réactifs de l'étape 1) peut s'effectuer par diverses technologies. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer les réacteurs avec agitateur, les réacteurs boucle, les mélangeurs statiques, les microréacteurs, les réacteurs piston. 10

Etape 2

Pendant cette étape, l'isobutylène peut être introduit dans le mélange sulfonant sous forme gazeuse, pur ou dilué avec un gaz neutre (par exemple l'azote ou l'argon), ou bien sous 15 forme de gaz liquéfié, ou dissous dans un solvant 2. Préférentiellement l'isobutylène est introduit dissous dans un solvant 2. Préférentiellement, ce solvant 2 est l'acrylonitrile ou la phase liquide résultant de la séparation liquide/solide de l'étape 3).

La réaction d'introduction de l'isobutylène peut être faite sous pression atmosphérique ou 20 bien sous pression plus élevée, par exemple jusqu'à 50 bars relatifs.

L'isobutylène peut être fabriqué selon différentes méthodes connues de l'homme de métier. A titre d'exemple et de manière non limitative, l'isobutylène peut être obtenu par la déshydratation du tert-butanol ou de l'isobutanol, par la déshydrogénation de l'isobutane, 25 par l'isomérisation du but-1-ène ou du but-2-ène, par la fermentation du glucose ou de déchets de dérivés ligno cellulosiques à l'aide de microorganismes ou par le craquage du méthyl-tertiobutyléther (MTBE).

Le ratio molaire SO₃:isobutylène est compris entre 0,2:1 et 2:1, préférentiellement entre 30 0,4:1 et 1,5:1, plus préférentiellement entre 0,7:1 et 1,2:1.

Le ratio molaire entre le composé de SO₃ et l'isobutylène est défini de la façon suivante :

$$\text{SO}_3:\text{IB} = \frac{\left[\frac{m_{\text{SO}_3} * \% \text{H}_2\text{SO}_{4\text{SO}_3} + m_{\text{oleum}} * \% \text{H}_2\text{SO}_{4\text{oleum}} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} * \% \text{H}_2\text{SO}_4}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right] / 100}{\frac{m_{\text{IB}}}{M_{\text{IB}}}}$$

m_{IB} : masse d'isobutylène

M_{IB} : masse molaire d'isobutylène

SO_3 : nombre de moles de SO_3

5 IB : nombre de moles d'isobutylène

$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: masse molaire de H_2SO_4

Les autres paramètres m_{oleum} , $\% \text{H}_2\text{SO}_{4\text{oleum}}$, $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $\% \text{H}_2\text{SO}_4$, m_{SO_3} , $\% \text{H}_2\text{SO}_{4\text{SO}_3}$ sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

10 Le ratio molaire acrylonitrile:isobutylène est compris entre 3:1 et 60:1, préférentiellement entre 4:1 et 40:1, plus préférentiellement entre 6:1 et 20:1.

La température est comprise entre -40 et 100°C, de préférence entre -40 et 80°C, plus préférentiellement comprise entre -20 et 70°C.

15

Le temps de mélange entre l'isobutylène et le mélange sulfonant de l'étape 1) est compris entre 10 secondes et 300 minutes, préférentiellement entre 1 minute et 120 minutes.

20 Le mélange des réactifs de l'étape 2) peut s'effectuer par diverses technologies. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer les réacteurs avec agitateurs, les réacteurs boucles, les mélangeurs statiques, les microréacteurs, les réacteurs pistons.

25 Lors de l'introduction de l'isobutylène en étape 2), les particules solides de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique se forment et précipitent car elles ne sont pas solubles dans le mélange sulfonant issu de l'étape 1). En conséquence, le produit de réaction est sous la forme d'une suspension de particules solides dans le mélange réactionnel.

30 Le mélange réactionnel, à l'issue de l'étape 2), a un taux de solide en poids avantageusement compris entre 5 et 40%, plus préférentiellement entre 10 et 35% et encore plus préférentiellement entre 15 et 30%.

Le taux de solide est défini selon l'expression suivante :

$$\text{Taux solide (\%)} = 100 * \frac{\frac{m_{IB}}{M_{IB}} * M_{ATBS}}{\sum_i m_i^{\text{solvant } i} + m_{SO_3} + m_{ACN} + m_{IB} + m_{oleum} + m_{H_2O} + m_{H_2SO_4}}$$

- 5 M_{ATBS} : masse molaire de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique
 m_{H_2O} : masse d'eau

Les autres paramètres $m_i^{\text{solvant } i}$, m_{SO_3} , m_{oleum} , $m_{H_2SO_4}$, m_{ACN} , m_{IB} , M_{IB} sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

10

Le mélange réactionnel peut être immédiatement engagé dans l'étape 3) ou bien être stocké temporairement. Le stockage temporaire du mélange réactionnel peut être réalisé à une température avantageusement inférieure à 50°C, plus préférentiellement inférieure à 25°C.

- 15 Selon un mode de réalisation particulier, de l'eau peut être ajoutée au mélange réactionnel afin de consommer le SO_3 libre qui n'a pas été consommé lors de la réaction. L'eau peut être ajoutée sous forme pure ou bien sous forme de solution aqueuse contenant des sels ou des composés solubles ou miscibles. A titre d'exemple et de manière non limitative, l'eau peut être introduite sous forme de solution comprenant de l'acrylonitrile et/ou de l'acide 2-
 20 acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et/ou un alcool comprenant de 1 à 4 carbones et/ou un acide inorganique.

Etape 3

- 25 Les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique obtenus à l'issue de l'étape 2) sont isolées grâce à une séparation liquide/solide. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation d'une centrifugeuse verticale ou horizontale, d'un décanteur, d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre à disques, d'un filtre poussoir, ou d'un filtre à tambour rotatif. La séparation liquide/solide peut
 30 également s'effectuer par décantation gravitaire.

Dans un mode de réalisation particulier, le mélange réactionnel peut être concentré en particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique par évaporation des solvants 1 et 2 avant l'étape de séparation solide/liquide.

35

Selon un mode particulier de l'invention, la phase liquide résultant de la séparation peut être utilisée en tant que solvant 1 et/ou 2 dans les étapes 1) et 2). Cette phase liquide peut être utilisée avec ou sans purification préalable. Comme techniques de purification de la phase liquide, nous pouvons citer à titre d'exemples, la distillation fractionnée, l'évaporation, la pervaporation, la neutralisation avec une base organique ou inorganique, et l'extraction liquide/liquide.

Préférentiellement après l'étape de séparation liquide/solide, les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique ne sont pas séchées.

10

En pratique, les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique du mélange réactionnel obtenu à l'issue de l'étape 2) sont isolées sous la forme d'une composition 1 dans laquelle les particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique représentent de 50 à 99%, de préférence entre 50 et 97%, plus préférentiellement entre 60 et 95%, plus préférentiellement entre 70 et 90% en poids de la composition 1.

15

D'une manière générale, dans la description, le taux de particules solides dans la composition 1 représente le ratio entre le poids total de particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique et le poids total de la composition 1. Le restant de la composition 1 peut être composé d'eau, d'acrylonitrile, d'isobutylène, d'acide sulfurique ou tout autre composé utilisé pendant le procédé, ou impuretés formées durant la synthèse.

20

Dans cette étape, la composition 1 à base de particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique peut contenir de l'acrylonitrile.

25

Selon un mode particulier de l'invention, la composition 1 peut être lavée avec un solvant 3, de préférence une solution d'acrylonitrile (humide ou anhydre). Avantagusement, la quantité de solvant 3 de lavage mis en œuvre varie généralement entre 0,5 et 10 équivalent en poids par rapport à la quantité de particules solides d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique isolées.

30

Etape 4

Le produit de réaction dans la composition 1 en mélange avec la solution aqueuse A est sous la forme d'une suspension, appelée suspension 1. En d'autres termes, dans l'étape 4), une partie du produit de réaction (particules solides) de la composition 1 est solubilisée dans la solution aqueuse A et une partie n'est pas solubilisée, ce qui conduit à la formation de la suspension 1. En pratique, lors du mélange de la composition 1 avec la solution aqueuse A, la phase aqueuse est saturée en produit de réaction (particules solides

35

solubilisées). La totalité du produit de réaction (particules solides) ne peut donc pas se solubiliser. Ainsi, à aucun moment lors de l'étape 4) une solution dépourvue de particules solides n'est observée puisque la phase aqueuse est saturée et des particules solides de la composition 1 restent à l'état solide contrairement à une étape de recristallisation.

5

Grâce à l'étape 4), moins de solvant et moins d'énergie thermique sont consommés en comparaison d'une étape de recristallisation comme celle décrite dans le document US 4,337,215 auquel se réfère le document CN 103664709. En effet, lors d'une recristallisation, les cristaux sont solubilisés, puis recristallisés. La mise en solution de cristaux permet de dissoudre d'éventuelles impuretés présentes dans les cristaux. La recristallisation permet de ne pas piéger ces impuretés à nouveau dans les cristaux. L'étape 4) selon l'invention n'est pas comparable à une recristallisation étant donné que les particules solides ne sont pas toutes dissoutes simultanément, une suspension 1 étant formée.

15

Le mélange de la composition 1 avec une solution aqueuse A peut s'effectuer par diverses technologies. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer les réacteurs avec agitateurs, les réacteurs boucles, les mélangeurs statiques, les microréacteurs, les réacteurs pistons.

20

Il n'y a pas de limitation quant à l'ordre d'addition entre la composition 1 et la solution aqueuse A. On peut d'abord introduire la composition 1 puis la solution aqueuse A, ou inversement.

25 Dans un autre mode de réalisation, la composition 1 et la solution aqueuse A peuvent être introduites simultanément.

Le ratio en poids de solution aqueuse A mélangée avec la composition 1 de l'étape 3) est avantageusement compris entre 0,05:1 et 1:1 (solution aqueuse A/composition 1), plus
30 préférentiellement entre 0,15:1 et 0,9:1.

Avantageusement, la solution aqueuse A peut comprendre jusqu'à 20% en poids en solvant 4 organique, préférentiellement de 0 à 15 % en poids de solvant 4 organique, plus
35 préférentiellement de 2 à 10% en poids de solvant 4 organique.

Selon un mode particulier de l'invention, la solution aqueuse A peut comprendre au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids de solvant 4 organique, préférentiellement entre 85% et 100% en poids d'eau et de 0% à 15% en poids de solvant 4 organique, plus préférentiellement entre 90% et 98% en poids d'eau et 2% à 10% en poids de solvant 4 organique.

Le solvant 4 organique est avantageusement choisi parmi les acides carboxyliques comprenant de 1 à 8 carbones, les amides comprenant de 1 à 8 carbones, les alcools comprenant de 1 à 8 carbones, les cétones comprenant de 1 à 8 carbones, les éthers comprenant de 1 à 8 carbones, les esters comprenant de 1 à 8 carbones, les alcanes comprenant de 1 à 8 carbones, les hydrocarbures halogénés comprenant de 1 à 8 carbones, les nitriles comprenant de 1 à 8 carbones ou leurs mélanges. Préférentiellement le solvant 4 est choisi parmi l'acrylonitrile, l'isopropanol, l'acide acétique et leurs mélanges. Préférentiellement le solvant 4 est l'acrylonitrile.

Selon un autre mode particulier de l'invention, la solution aqueuse A peut comprendre au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids d'acide inorganique, préférentiellement entre 80% et 99% en poids d'eau et de 1% à 20 % en poids d'acide inorganique, plus préférentiellement entre 85% et 98% en poids d'eau et 2% à 15% en poids d'acide inorganique. Préférentiellement, l'acide inorganique est l'acide sulfurique.

La solution aqueuse A peut également comprendre un solvant 4 organique et un acide inorganique.

Selon un mode particulier, la solution aqueuse A peut comprendre jusqu'à 55% en poids d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

Selon un mode particulier de l'invention, le mélange en étape 4) peut s'effectuer sous une pression absolue inférieure ou égale à 1 bar. Cette pression permet de séparer tout ou partie du solvant 4 et/ou de l'acide inorganique et/ou de l'eau éventuellement présent dans la suspension 1. Cette pression peut être utilisée durant toute la durée du mélange ou partiellement.

Le temps de mélange entre la solution aqueuse A et la composition 1 est avantageusement compris entre 10 et 720 minutes, plus préférentiellement entre 30 et 600 minutes.

La température pendant la mise en contact et pendant le mélange, entre la solution aqueuse A et la composition 1, est comprise entre -20°C et 70 °C, préférentiellement entre -20°C et 50°C, plus préférentiellement entre 5°C et 50°C et encore plus préférentiellement entre 10°C et 40 °C. Selon un autre mode de réalisation particulier, la température peut être
5 comprise entre 5 °C et 70°C.

La température est donc moins élevée que dans le procédé décrit dans le document CN 103664709. Il est, en effet, important que le produit de réaction dans la composition 1 ne soit pas entièrement solubilisé dans la solution aqueuse A, contrairement à l'étape de
10 recristallisation du document CN 103664709.

Ainsi, lors de l'étape 4), l'homme du métier saura adapter la température en fonction du pourcentage massique en particules solides de la composition 1, et ce, afin d'obtenir une suspension : la suspension 1.
15

La suspension 1, après le mélange, a un taux de cristaux non solubilisés avantageusement compris entre 10 et 85%, préférentiellement entre 20 et 40% en poids.

Etape 5

20 Les cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique contenus dans la suspension 1 et obtenus à l'issue de l'étape 4) sont isolés par une étape de séparation liquide/solide et se présentent sous la forme d'une composition 2. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation d'une centrifugeuse, d'un décanteur, d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre à disques, d'un filtre clos sous
25 vide, d'un filtre clos sous pression ou d'un filtre à tambour rotatif. D'une manière préférentielle, la séparation liquide/solide s'effectue à l'aide d'une centrifugeuse ou d'un filtre clos de type Nutsche.

Les cristaux obtenus après cette étape de séparation solide/liquide peuvent être utilisés tel
30 quel ou bien séchés. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation de toutes technologies de séchage par convection, conduction ou rayonnement, (Sécheur à lit fluidisé, lit traversé, séchage sur bande convoyeuse, séchage micro-onde, séchage par rayonnement haute fréquence, infra rouge, séchage par atomisation)

35 L'opération de séchage peut être réalisée à pression atmosphérique ou bien sous vide.

L'opération de séchage peut être réalisée de manière discontinue (en batch) ou continue.

Préférentiellement, après l'étape de séparation liquide/solide, les cristaux ne sont pas séchés.

La composition 2 isolée a un taux de cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique compris entre 40 et 99%, de préférence entre 60 et 99%, plus préférentiellement entre 60 et 98% en poids. Le restant de la composition comprend principalement de l'eau.

D'autre part, la phase liquide obtenue à la suite de la séparation liquide/solide contient principalement de l'eau et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique à saturation, et minoritairement du solvant organique 1 et/ou 2 et/ou 3 et/ou 4 ou de l'acide inorganique. Selon un mode particulier de l'invention, cette phase liquide après séparation peut être utilisée totalement ou partiellement dans la solution aqueuse A en étape 4).

Etape 6

Dans une étape 6) optionnelle, la composition 2 contenant les cristaux obtenus à l'issue de l'étape 5) est lavée à l'aide d'une solution de lavage.

La solution de lavage est une solution aqueuse qui peut comprendre jusqu'à 20% en poids de solvant 4 organique.

20

Préférentiellement, la solution de lavage comprend au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids de solvant 4 organique, plus préférentiellement entre 80% et 99% en poids d'eau et de 1% à 20 % en poids de solvant 4 organique, et encore plus préférentiellement entre 85% et 98% en poids d'eau et 2% à 15% en poids de solvant 4 organique.

25

Comme déjà dit, le solvant 4 organique est avantageusement choisi parmi les acides comprenant de 1 à 8 carbones, les amides comprenant de 1 à 8 carbones, les alcools comprenant de 1 à 8 carbones, les cétones comprenant de 1 à 8 carbones, les éthers comprenant de 1 à 8 carbones, les esters comprenant de 1 à 8 carbones, les alcanes comprenant de 1 à 8 carbones, les hydrocarbonés halogénés comprenant de 1 à 8 carbones, les nitriles comprenant de 1 à 8 carbones ou leurs mélanges. Préférentiellement, le solvant est choisi parmi l'acrylonitrile, l'isopropanol, l'acide acétique ou leurs mélanges, plus préférentiellement le solvant 4 est l'acrylonitrile.

Selon un mode particulier de l'invention, le lavage de la composition 2 obtenue à l'issue de l'étape 5) peut s'effectuer en pulvérisant de la solution de lavage sur ladite composition 2.

35

Selon un autre mode particulier de l'invention, le lavage de la composition 2 obtenue à l'issue de l'étape 5) peut s'effectuer en mettant en suspension la composition 2 dans la solution de lavage.

- 5 Le ratio en poids entre la solution aqueuse de lavage et la composition 2 obtenue à l'issue de l'étape 5) est avantageusement compris entre 0,05:1 et 10:1 (solution aqueuse de lavage/composition 2), et plus préférentiellement entre 0,1:1 et 5:1.

- 10 Les cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique obtenus à l'issue de cette sixième étape optionnelle sont avantageusement isolés de la solution de lavage, par exemple, par une étape de séparation liquide/solide, sous la forme d'une composition 3. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation d'une centrifugeuse verticale ou horizontale, d'un décanteur, d'un filtre presse, d'un filtre à bande, d'un filtre à disques, d'un filtre poussoir, d'un filtre clos sous vide, d'un filtre clos
15 sous pression, d'un atomiseur, d'un sécheur bicone ou d'un filtre à tambour rotatif. La séparation liquide/solide peut également s'effectuer par décantation gravitaire.

- Selon un mode particulier de l'invention, la solution de lavage récupérée peut être utilisée totalement ou partiellement de nouveau en étape 6), avec ou sans étape de traitement
20 préalable.

Selon un mode particulier, la solution de lavage peut comprendre jusqu'à 55% en poids d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.

- 25 Selon un mode particulier de l'invention, la solution de lavage récupérée peut être utilisée totalement ou partiellement dans la solution aqueuse A en étape 4), avec ou sans étape de traitement préalable.

Etape 7

- 30 Dans une étape 7) optionnelle, la composition 3 obtenue à l'issue de l'étape 6) est séchée. A titre d'exemples et de manière non limitative, nous pouvons citer l'utilisation de toutes technologies de séchage par convection, conduction ou rayonnement (sécheur à lit fluidisé, lit traversé, séchage sur bande convoyeuse, séchage micro-onde, séchage par rayonnement haute fréquence, infra rouge, séchage par atomisation).

35

L'opération de séchage peut être réalisée à pression atmosphérique ou bien sous vide.

L'opération de séchage peut être réalisée de manière discontinue (en batch) ou continue.

Pendant le procédé de fabrication, et quelle que soit l'étape, il est possible d'introduire au moins un inhibiteur de polymérisation. Ce dernier peut être choisi de manière non limitative parmi l'hydroquinone, le paraméthoxyphénol, le phénothiazine, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-oxyl, les
5 dérivés de phénylène diamines, ou leurs mélanges.

Préférentiellement l'inhibiteur est le paraméthoxyphénol.

La quantité d'inhibiteur introduite par rapport à la quantité de particules comprise dans la
10 composition 1 obtenue à l'issue de l'étape 3) est avantageusement comprise entre 0,001% et 5% en poids, préférentiellement entre 0,01% et 1% en poids.

L'inhibiteur peut être introduit au cours de l'une quelconque des étapes du procédé, comme par exemple par utilisation d'acrylonitrile stabilisé au paraméthoxyphénol.
15 Préférentiellement il est introduit en quantité supplémentaire pendant l'étape 4), plus préférentiellement l'inhibiteur fait partie de la solution aqueuse A introduite en étape 4).

Le procédé peut être effectué de manière continue ou discontinue (en batch).

20 L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

25 Protocole de préparation de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique

Exemple 1

Dans un réacteur agité de 2000 ml ayant une double enveloppe, sont ajoutés 1522 grammes d'acrylonitrile contenant 0,4% en poids d'eau et 180 grammes d'acide sulfurique fumant titrant 104% H₂SO₄ (18% Oléum). Le mélange sulfonant ainsi obtenu est agité pendant 1
30 heure et refroidi par la double enveloppe du réacteur qui maintient la température du mélange sulfonant à -20°C.

97 grammes d'isobutylène sont additionnés au mélange sulfonant précédent, à un débit de 1,6 grammes/minute. La température du mélange réactionnel ainsi obtenu est contrôlée à
35 45°C lors de l'introduction de l'isobutylène. Les particules de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique précipitent dans le mélange réactionnel et le taux de solide est d'environ 20% en poids.

Le mélange réactionnel est filtré sur un filtre de type Büchner, la composition 1 obtenue contient 70% de particules.

100g d'eau, représentant la solution aqueuse A, sont ajoutés dans un réacteur agité de
5 500ml. La composition 1 récupérée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur pour obtenir une suspension 1. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C.

Après 4 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtrée sur un filtre de
10 type Büchner. La composition 2 obtenue n'est pas séchée et 148g d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 40% par rapport à l'isobutylène.

322 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de
15 l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

Exemple 2

Les conditions pour l'obtention de la composition 1 sont identiques à l'exemple 1.

100g du liquide obtenu à la fin de l'exemple 1, représentant la solution aqueuse A, sont
20 ajoutés dans un réacteur agité de 500ml. La composition 1 non séchée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C.

Après 3 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtrée sur un filtre de
25 type Büchner. La composition 2 obtenue est non séchée et 340g d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 91% par rapport à l'isobutylène.

138 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de
30 l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

Exemple 3

Dans un réacteur agité de 2000ml ayant une double enveloppe, sont ajoutés 1215 grammes
d'acrylonitrile contenant 0,2% en poids d'eau, 130 grammes d'acide sulfurique
(concentration 98%) et 130 grammes d'acide sulfurique fumant titrant 105,62% H₂SO₄
35 (25% Oléum). Le mélange sulfonant ainsi obtenu est agité pendant 1h et refroidi par la double enveloppe du réacteur qui maintient le mélange sulfonant à -20°C.

135 grammes d'isobutylène sont additionnés au mélange sulfonant précédent, à un débit de 1 grammes/minute. La température du mélange réactionnel ainsi obtenu est contrôlée à 40°C lors de l'introduction de l'isobutylène. Les particules de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique précipitent dans le mélange réactionnel et le taux de solide est d'environ 30% en poids.

Le mélange réactionnel est filtré sur un filtre de type Büchner, la composition 1 obtenue contient 70% de cristaux.

120g d'eau, représentant la solution aqueuse A, sont ajoutés dans un réacteur agité de 1000ml. La composition 1 récupérée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur pour obtenir une suspension 1. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C.

Après 3 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtrée sur un filtre de type Büchner. La composition 2 obtenue n'est pas séchée et 250gr d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 50% par rapport à l'isobutylène.

386 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

Exemple 4

Dans un réacteur agité de 2000ml ayant une double enveloppe, sont ajoutés 1215 grammes d'acrylonitrile contenant 0,3% en poids d'eau, 100 grammes d'acide sulfurique (concentration 96%) et 130 grammes d'acide sulfurique fumant titrant 105,18% H_2SO_4 (23% Oléum). Le mélange sulfonant ainsi obtenu est agité pendant 10mn et refroidi par la double enveloppe du réacteur qui maintient le mélange sulfonant à -20°C.

125 grammes d'isobutylène sont additionnés au mélange sulfonant précédent, à un débit de 1 grammes/minute. La température du mélange réactionnel ainsi obtenu est contrôlée à 40°C lors de l'introduction de l'isobutylène. Les particules de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique précipitent dans le mélange réactionnel et le taux de solide est d'environ 30% en poids.

Le mélange réactionnel est filtré sur un filtre de type Büchner, la composition 1 obtenue contient 70% de cristaux.

110g d'eau, représentant la solution aqueuse A, sont ajoutés dans un réacteur agité de 500ml. La composition 1 récupérée sur le filtre Büchner est ajoutée au réacteur pour obtenir une suspension 1. La température est contrôlée à température ambiante, c'est à dire 25°C.

5

Après 3 heures de mise en suspension, la suspension 1 obtenue est filtrée sur un filtre de type Büchner. La composition 2 obtenue n'est pas séchée et 235 grammes d'ATBS sont récupérés. Le rendement est de 49% par rapport à l'isobutylène.

10 354 grammes de liquide contenant de l'eau, de l'acrylonitrile, de l'acide sulfurique et de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique sont récupérés.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique comprenant au moins les étapes successives suivantes :
 - 1) mélange d'acrylonitrile avec au moins un composé apporteur de SO_3 à une température comprise entre -80 et 30°C pendant au moins 1 seconde afin d'obtenir un mélange sulfonant,
 - 2) mise en contact et mélange d'isobutylène et du mélange sulfonant avec un ratio molaire SO_3 :isobutylène compris entre 0,2:1 et 2:1 et un ratio molaire acrylonitrile:isobutylène compris entre 3:1 et 60:1, à une température comprise entre -40 et 100°C pendant un temps compris entre 10 secondes et 300 minutes afin d'obtenir un mélange réactionnel,
 - 3) séparation solide/liquide du mélange réactionnel et isolement des particules solides contenues dans le mélange réactionnel sous la forme d'une composition 1 dans laquelle les particules solides représentent de 50 à 99% en poids de la composition 1,
 - 4) mélange de la composition 1 à l'issue de l'étape 3) avec une solution aqueuse A pendant au moins 10 minutes à une température comprise entre -20 et 70°C afin d'obtenir une suspension 1 de cristaux d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique,
 - 5) séparation solide/liquide de la suspension 1 et isolement des cristaux sous la forme d'une composition 2 dans laquelle les cristaux représentent entre 40 et 99 % en poids de la composition 2.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé apporteur de SO_3 est de l'acide sulfurique fumant, utilisé à une concentration comprise entre 100% et 113,5%.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape 1) comprend le mélange d'acrylonitrile avec un composé apporteur de SO_3 dans un solvant 1, choisi avantageusement dans le groupe comprenant l'anhydride acétique, les acides carboxyliques tel que l'acide acétique, les nitriles, les alcools, les amines, les alcanes, les amides, les éthers, les aromatiques, les acides alkylsulfoniques et la phase liquide résultant de la séparation liquide/solide de l'étape 3).
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant 1 est l'acrylonitrile.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'isobutylène est introduit, lors de l'étape 2), dissous dans un solvant 2, préférentiellement de l'acrylonitrile ou la phase liquide résultant de la séparation liquide/solide de l'étape 3).
- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio molaire SO_3 :isobutylène de l'étape 2) est compris entre 0,4:1 et 1,5:1, préférentiellement entre 0,7:1 et 1,2:1.
- 10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le mélange réactionnel est concentré en particules d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique par évaporation des solvants 1 et 2 avant l'étape de séparation solide/liquide.
- 15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio en poids de solution aqueuse A mélangée, lors de l'étape 4), avec la composition 1 de l'étape 3) est compris entre 0,05:1 et 1:1, plus préférentiellement entre 0,15:1 et 0,9:1.
- 20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition 1 est lavée avec un solvant 3, de préférence une solution d'acrylonitrile.
- 25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution aqueuse A de l'étape 4) comprend jusqu'à 20% d'un solvant 4 organique, préférentiellement de 0 à 15 % de solvant 4 organique, plus préférentiellement de 2 à 10% de solvant 4 organique.
- 30 11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le solvant 4 organique est l'acrylonitrile.
- 35 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse A de l'étape 4) comprend au moins 80% en poids d'eau et jusqu'à 20% en poids d'acide inorganique, préférentiellement entre 80% et 99% en poids d'eau et de 1% à 20% en poids d'acide inorganique, plus préférentiellement entre 85% et 98% en poids d'eau et 2% à 15% en poids d'acide inorganique.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'acide inorganique est l'acide sulfurique.
- 5 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase liquide obtenue à l'issue de l'étape 5) de séparation solide/liquide de la suspension 1 sert totalement ou partiellement de solution aqueuse A dans l'étape 4).
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition 2 de l'étape 5) est lavée à l'aide d'une solution de lavage, avantageusement une solution aqueuse comprenant jusqu'à 20% de solvant 4 organique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C303/02 C07C309/15
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103 664 709 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; BEIJING RES INST CHEM IND) 26 March 2014 (2014-03-26) abstract -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2018

Date of mailing of the international search report

01/06/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tabanella, Stefania

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050653

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 103664709	A	26-03-2014	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050653

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C303/02 C07C309/15
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 103 664 709 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL; BEIJING RES INST CHEM IND) 26 mars 2014 (2014-03-26) abrégé -----	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 mai 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Tabanella, Stefania

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050653

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103664709	A	26-03-2014	AUCUN
